

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(54) PRODUCTION OF FILLED COPOLYAMIDE

(11) 59-100133 (A) (43) 9.6.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-208671 (22) 30.11.1982
 (71) UBE KOSAN K.K. (72) MASAO OGASA(2)
 (51) Int. Cl.³. C08G69/18//C08K3/00,C08K7/02,C08L77/02

PURPOSE: To obtain a copolyamide in which a filler is uniformly dispersed, by mixing and polymerizing an ω -lactam/alkali catalyst component with an ω -lactam/polyfunctional catalyst component, at least one of which contains both a copolymer component and a filler.

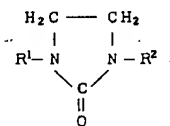
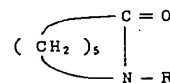
CONSTITUTION: An OH or amino group-containing polymer (e.g., polyethylene glycol) of MW 100~20,000 as a copolymer component and a filler (e.g., CaCO_3) are added to at least one of component (A) comprising an ω -lactam and 0.05~10mol% alkali component, and component (B) comprising an ω -lactam and a polyfunctional promotor (e.g., toluene diisocyanate) so that the viscosity of the reaction mixture is 1.0~10,000cSt. The components A and B are mixed together at a ratio of 10:1~1:10, and the resulting mixture is polymerized for 2hr or below in the temperature range from the m.p. of the ω -lactam to the m.p. of the polyester formed.

(54) ALKALI CATALYST COMPOSITION FOR ω -LACTAM POLYMERIZATION

(11) 59-100134 (A) (43) 9.6.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-208670 (22) 30.11.1982
 (71) UBE KOSAN K.K. (72) MASAO OGASA(2)
 (51) Int. Cl.³. C08G69/20

PURPOSE: The titled composition storable at room temperature for a long time, comprising an alkali catalyst for ω -lactam polymerization, ϵ -caprolactam, and 2-pyrrolidone.

CONSTITUTION: An alkali catalyst composition for ω -lactam polymerization is obtained by dissolving 20~30wt% ω -lactam polymerization catalyst in a composition prepared by mixing 1pt.wt. ϵ -caprolactam with 0.2~5pts.wt. 2-pyrrolidone and, optionally, 0.2~5pts.wt. N-substituted ϵ -caprolactam of formula I (wherein R^1 and R^2 are each a 1~4C alkyl) or N, N'-dialkylimidazolidinone of formula II (wherein R^1 and R^2 are each a 1~4C alkyl). The above composition and a promotor (e.g., N-acryllactam) are added to an ω -lactam, and the mixture is polymerized for several min~ three hr in the temperature range from the m.p. of the ω -lactam to the m.p. of the formed polyamide.

**(54) RESIN COMPOSITION**

(11) 59-100135 (A) (43) 9.6.1984 (19) JP
 (21) Appl. No. 57-208492 (22) 30.11.1982
 (71) NIPPON GOSEI GOMU K.K. (72) KOUHEI GOTOU(2)
 (51) Int. Cl.³. C08G73/10,G03C1/71,G03F7/10

PURPOSE: A resin composition having excellent storage stability, high sensitivity to light or an ionizing radiation, and a film-forming property, obtained by adding a compound which, upon irradiation with light of an ionizing radiation, can yield crosslinking-active species to a specified polyamic acid.

CONSTITUTION: A polyamic acid is prepared by reacting 1mol of an aliphatic or alicyclic tetracarboxylic acid such as ethylenetetracarboxylic acid, 1,1,2,2-cyclopropanetetracarboxylic acid or its anhydride with about 0.7~1.3mol of a diamine compound (e.g., p-phenylenediamine or 4,4'-diaminodiphenylmethane) in a solvent, 100pts.wt. produced polyamic acid is mixed with 0.5~30pts.wt. compound which, upon irradiation with light or an ionizing radiation, can yield crosslinking-reactive species (e.g., carbene radical or nitrene), such as benzoquinone diazide or benzoin, to obtain the purpose resin composition.

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—100135

⑬ Int. Cl.³
C 08 G 73/10
G 03 C 1/71
G 03 F 7/10

識別記号

庁内整理番号
7342—4 J
7267—2 H
7124—2 H

⑭ 公開 昭和59年(1984)6月9日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 樹脂組成物

⑯ 特 願 昭57—208492

⑰ 出 願 昭57(1982)11月30日

⑱ 発 明 者 後藤幸平
東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

⑲ 発 明 者 下里康之
東京都中央区築地二丁目11番24

号日本合成ゴム株式会社内

⑳ 発 明 者 池田弘治
東京都中央区築地二丁目11番24
号日本合成ゴム株式会社内

㉑ 出 願 人 日本合成ゴム株式会社
東京都中央区築地2丁目11番24
号

㉒ 代 理 人 弁理士 大井正彦

明 細 書

1. 発明の名称 樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) 脂肪族若しくは脂環族テトラカルボン酸またはその無水物とジアミン化合物とにより得られるポリアミツク酸と、光または電離放射線により架橋反応活性種を発生する化合物とを含有して成ることを特徴とする樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、耐熱性の薄膜を形成することができ、紫外線、遠紫外線、電子線などの光または電離放射線に感応する樹脂組成物に関するものである。

従来、耐熱性の優れた高分子化合物としてポリイミド樹脂が知られており、この優れた耐熱性を利用するために、ポリイミド樹脂を形成する組成物であつて感光性を有し例えばホトレジスト材として好適な材料を得るための研究がなされてきた。例えば、ポリイミド樹脂の前駆体であるポリアミツク酸の極性溶剤溶液に重クロム酸塩を添加してなる感光性樹脂組成物が知られている (Polymer

Engineering and Science 11 426 (1971))。この感光性樹脂組成物は実用的な光感度を有すること、水で現像し得ること、膜形成能が高く薄膜の形成が比較的容易であることなどの長所を有する反面、最終的に形成される硬化ポリイミド樹脂中に重クロム酸塩が残存するために電気絶縁性が低下すること、暗反応が起こるので保存安定性に欠けること、および製造工程における排水中には6価クロムが含まれるので公害処理を必要とするなどの問題があつた。

一方ポリアミツク酸に感光基を導入した感光性樹脂、例えばピロメリツト酸無水物と、2-ヒドロキシエナルメタクリレートのような感光基及び水酸基を有する化合物とを反応させ、さらに塩化チオニルにより、感光基を有するピロメリツト酸構造の二塩基酸クロライド化合物を得、これを芳香族ジアミンと直縮合して得られる感光基を導入したポリアミツク酸が知られている (Polymer Engineering and Science 15 92 (1976))。このような感光性樹脂は、製造工程が複雑であるの

みならず、感光基を導入する段階において脱塩酸反応を伴うために最終的に塩酸がポリアミツク酸中に残存することとなる結果、半導体素子などの電子部品に応用した場合に塩素イオンの存在が電子部品の腐食の原因となるので、必ずしも好ましい感光性樹脂ではない。

さらに、このような欠点を改善した感光性樹脂組成物として、全芳香族ポリイミドの前駆体であるポリアミツク酸に芳香族ビスアゾ化合物或いはオルトキノンジアゾまたはナフトキノンジアゾを添加した組成物(特開昭58-127728号公報、同52-18315号公報)が知られており、これらはいずれも腐食性の遊離イオンを生じない長所を有していることが知られている。しかしこれらの芳香族ポリイミドの前駆体であるポリアミツク酸は、一般的に保存安定性が悪くて室温で保存すると分子量が低下し、不溶分が析出するなどの問題があり、低温保存によつても安定に保存し得る期間が非常に短いという欠点を有していた。

本発明者らは、以上の如き欠点を改善するため

に鋭意研究を行つた結果、特定のテトラカルボン酸またはその無水物とジアミン化合物とにより得られるポリアミツク酸に、光または電離放射線により架橋反応性活性種を発生する化合物を添加してなる樹脂組成物は、保存安定性に優れ、光または電離放射線に対して高い感応性を有し、高い解像度を得られ、また基板との接着性に優れていることを見出し、本発明を完成したものである。

即ち、本発明の目的は、優れた保存安定性と、光または電離放射線に対して高い感応性を有し、高い解像度を得られ、しかも膜形成能及び基板等に対する接着性の優れた樹脂組成物を提供するにある。

本発明の特徴とするところは、脂肪族若しくは脂環族テトラカルボン酸またはその無水物とジアミン化合物とにより得られるポリアミツク酸と、光または電離放射線により架橋反応性活性種を発生する化合物とを含有して成る点にある。

以下本発明を具体的に説明する。

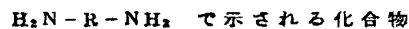
本発明においては、脂肪族テトラカルボン酸、

脂環族テトラカルボン酸及びこれらの無水物のうちから選ばれた少なくとも1種とジアミン化合物とを反応させることによつてポリアミツク酸を得、これに光または電離放射線により架橋反応性活性種を発生する化合物を添加して樹脂組成物を得る。

本発明に用いられる脂肪族若しくは脂環族テトラカルボン酸またはその無水物の具体例としては、1,1,2,2-シクロプロパンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロブタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロペンタンテトラカルボン酸、1,2,3,4-シクロヘキサントテトラカルボン酸、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸、メチルシクロヘキサントテトラカルボン酸、エチレンテトラカルボン酸、1,2,3,4-ブタンテトラカルボン酸、及びこれらの無水物、その他を挙げることができる。これらのテトラカルボン酸またはその無水物のうち、特に脂環族テトラカルボン酸またはその無水物を用いると、本発明組成物の基板などに対する接着性が大きくなる点で好ましい。なおテトラカルボン酸の無水物を使用する

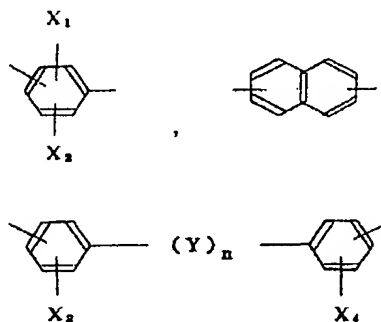
場合は、通常は二無水物を用いる。

また上述のテトラカルボン酸またはその無水物と反応してポリアミツク酸を与えるジアミン化合物は、一般式



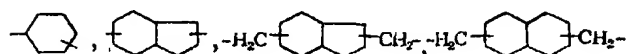
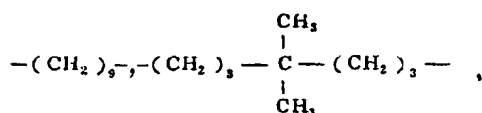
(Rは2価の芳香族基または脂肪族もしくは脂環族炭化水素基)である。

上記一般式における好ましいRは、例えば



(式中、 X_1 、 X_2 、 X_3 および X_4 は同一または異なり、Hまたは CH_3 であり、Yは CH_2 、 C_2H_4 、

O, S, C(CH₃)₂, C(CF₃)₂, SO₂ または CONH であり、n は 0 または 1 を示す。) で示される芳香族基、例えば、-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-,



で示される炭素数 6 ~ 13 の脂肪族もしくは脂環族炭化水素基またはノルボルナン誘導体炭化水素基であり、本発明の組成物を熱処理することによつてイミド化させたときの耐熱性をさらに向上するためには、R は芳香族基であることが好ましい。

上記ジアミンの具体例としては、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、4,4'-ジアミノジフェニルメタン、4,4'-ジアミノジフェニルエタン、2,2'-ジ(p-アミノフェニル)

ル)ヘキサフロロプロパン、4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、ベンジジン、4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレン、3,3'-ジメチル-4,4'-ジアミノビフェニル、3,4'-ジアミノベンズアニリド、3,4'-ジアミノジフェニルエーテル、メタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミン、エチレンジアミン、プロパレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ヘプタメチレン、オクタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、4,4'-ジメチルヘプタメチレンジアミン、1,4-ジアミノシクロヘキサン、テトラヒドロシクロペンタジエレンジアミン、ヘキサヒドロ-4,7-メタノインダニレンジメチレンジアミン、トリシクロ[6,2,1,0^{2,7}]ウンデシレンジメチルジアミン等を挙げることができる。これらは単独または混合して用いることができる。

ポリアミツク酸を得るための反応の溶剤としては、ポリアミツク酸の分子量を高めるためにテトラカルボン酸またはその無水物およびジアミン化合物の両者を溶解するものが好ましく、具体的にはN-メチル-2-ピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、テトラメチル尿素、ヘキサメチルホスホルトリアミド等の非プロトン系双極子強性溶媒が好ましいが、一般的な有機溶媒であるアルコール類、フェノール類、ケトン類、エーテル類、例えばエチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、フェノール、クレゾール、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン等も使用することができる。これらの溶剤の使用量は一般的にはテトラカルボン酸またはその無水物とジアミン化合物に対して 0.5 ~ 2.0 重量倍である。

上記テトラカルボン酸またはその無水物とジア

ミン化合物との反応割合は当モルで行なうのが好ましいが、本発明の目的が達成される限り、若干の過不足があつても差支えない。高分子量のポリアミツク酸を得るためには、通常テトラカルボン酸またはその無水物 1 モルに対してジアミン化合物 0.7 ~ 1.3 モル程度使用する。そしてポリアミツク酸を製造する際の反応温度は、テトラカルボン酸とテトラカルボン酸の無水物のどちらを出発原料とするかによつて異なり、テトラカルボン酸を原料とする場合には脱水縮合を行なわせるために、通常、50 ~ 300℃、好ましくは 100 ~ 250℃で反応を行なうのが効果的である。一方、テトラカルボン酸の無水物を原料とする場合には付加重合であり、必ずしも高温で反応させる必要はなく、通常は 0 ~ 100℃で反応を行えばよい。

以上のようにして得られるポリアミツク酸は、通常は精製し、溶剤に再溶解して使用するが、本発明組成物の用途によつては、反応後の溶液をそのまま使用することができる。なお、ポリアミツク酸を再溶解させる場合の溶剤としては、前記非ブ

ロトン系、双極子極性溶媒やアルカリ性水溶液などを例示することができる。また、ポリアミツク酸の還元粘度 (η_{sp}/C , $C=1g/100\text{ ml}$, N, N -ジメチルアセトアミド中) は好ましくは 0.05 dl/g 以上、特に好ましくは $0.05\sim 5\text{ dl/g}$ である。

前記架橋反応活性種を発生する化合物における架橋反応活性種としては、カルベン、ラジカル、ナイトレンなどを挙げることができる。架橋反応活性種としてカルベンを発生する化合物としては、例えば p -ベンゾキノンジアジド、 p -ナフトキノンジアジドなどの p -キノンジアジド系の化合物を、架橋反応活性種としてラジカルを発生する化合物としては、ジアセチル、ベンゾインなどのカルボニウム化合物、アゾビスイソブチロニトリルなどのアゾ化合物、メルカプタンジスルフィドなどの有機イオウ化合物などを、架橋反応活性種としてナイトレンを発生する化合物としては、 $4, 4'$ -ジアジドステルベン、 $4, 4'$ -ジアジドステルベン-2, $2'$ -ジスルホン酸ナトリウム、 $1, 5$ -ジアジドナフタレン、 $1, 5$ -ジアジド

ナフタレン-3, 7-ジスルホン酸ナトリウム、 $4, 4'$ -ジアジドベンゾフェノン、 $4, 4'$ -ジアジドジフェニルメタン、 $4, 4'$ -ジアジドカルコン、 $4, 4'$ -ジアジドベンザルアセトン、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロヘキサノン、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)-4-メチルシクロヘキサノン、6-アジド-2-(4'-アジドステリル)ベンズイミダゾール、2, 6-ジ(4'-アジドベンザル)シクロペンタノン、 $4, 4'$ -ジアジドビフェニル、3, 3'-ジアジドビフェニル、 $4, 4'$ -ジアジドジフェニルメタン、3, 3'-ジアジドジフェニルメタン、 $4, 4'$ -ジアジドジフェニルエタン、3, 3'-ジアジドジフェニルエタン、 $4, 4'$ -ジアジドジフェニルエーテル、3, 3'-ジアジドジフェニルエーテル、 $4, 4'$ -ジアジドジフェニルスルフィド、3, 3'-ジアジドジフェニルスルフィド、 $4, 4'$ -ジアジドジフェニルスルホン、3, 3'-ジアジドジフェニルスルホンなどの芳香族ビスアジド化合物を例示することができる。

光または電離放射線により架橋反応活性種を発生する化合物の添加量は、ポリアミツク酸100重量部に対して $0.5\sim 3.0$ 重量部が好ましい。

本発明樹脂組成物は以上のようなものである。後述する実施例の説明からも理解されるように、従来のポリアミツク酸系の感光性樹脂組成物に比して優れた保存安定性を有すると共に光または電離放射線に対して高い感応性を有し、また高い解像度を得られ、しかも膜形成能が大きくて薄膜の形成が容易である上、基板などに対する接着性の大きい膜体を得ることができ、従つて例えばレジスト材として、また電気絶縁材として極めて好適である。

以上の如き優れた作用効果が得られる理由は、必ずしも明らかではないが、脂肪族若しくは脂環族テトラカルボン酸またはその二無水物と、芳香族テトラカルボン酸またはその二無水物のビスアジド化合物による架橋性を比較すると、芳香族炭化水素の $C-H$ 結合よりも脂肪族若しくは脂環族の第三級若しくは第二級の $C-H$ 結合におけ

る架橋反応活性種による架橋反応性がより高く、しかもその結合数が多いため、架橋に有利に作用すること、並びに上述のような本発明に使用するポリアミツク酸が優れた接着力を有することが、例えば従来の全芳香族系ポリアミツク酸からなる感光性樹脂組成物に比べて優れた特性を発現することのできる理由の一部と考えられる。

本発明の組成物を、例えばレジスト材として用いるには、既述のポリアミツク酸の溶液に既述の光または電離放射線により架橋反応活性種を発生する化合物を溶解し、この溶液によりレジスト膜を形成すればよい。即ち本発明の樹脂組成物の溶液を基板、例えば、アルミニウム板、ガラス板、バイメタル板、セラミック板、半導体ウェハー、プリント基板などの表面にスピンコーティングなどの手法によつて塗布し、温度 $100\sim 150^\circ\text{C}$ でプレバークを行なつて被膜中の溶剤を除去し、均一な被膜を形成させる。そして目的の画像を有するホトマスクを介して選択的に光または電離放射線を照射し、その後現像液によつて現像すること

より露光された部分が不溶のまま残つてパターン
の形成が行なわれる。

前記現像液としては、例えばN,N-ジメチル
アセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、
N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチル尿
素、ヘキサメチルホスホルアミド、ジメチルスル
ホキシドなどの単独もしくは混合溶剤を用いるこ
とができるが、これらの溶剤にさらにメタノール、
エタノール、プロパノール、アセトンなどの貧溶
媒を混合することにより、現像時間が適当に調整
された現像液を得ることもできる。

また、アンモニウム水や一般アミン、二級アミン
三級アミンの水溶液を現像液として用いることも
できる。この場合においても、アルカリ濃度を変
えることにより現像時間を適当なものに調整する
ことができる。現像後、貧溶剤でリンスした後乾
燥し、温度200~400℃の条件で熱処理してイミ
ド化させることにより、耐熱性のポリイミド被膜
が形成される。従つてこの被膜は大きな耐久性を
有するものとなる。

r.p.m.の条件で回転塗布した後、温度140℃で
10分間のブレイクを行ない均一な被膜を形成
した。そして解像力測定用の0.2~1.0mmのマスキ
孔幅を有するホトマスクを介して高圧水銀灯より
の光を500mJ/cm²の光エネルギーで被膜に照射
し、ジメチルアセトアミドで現像し、アセトンで
リンスした後、温度300℃、30分間の熱処理
によりイミド化反応を行ない、被膜を硬化させた。

得られたポリイミド被膜によるパターンはピン
ホールがなく1.0mmから0.2mmまでの細線につい
てもきれいなパターンとなつており、顕微鏡で観
察したところ、エッジもシャープであることが観
察された。

また、上記の組成物は室温で3ヶ月間に亘つて
保存した場合にも分子量の低下や不溶物の析出は
観察されなかつた。そして保存後の組成物により
得られるポリイミド被膜も耐熱性の十分なもので
あつた。

実施例1

実施例1において得られた組成物により得られ

本発明の樹脂組成物は、耐熱性パターン用レジ
スト材料のほか、半導体素子のパッシベーション
膜、多層配線絶縁膜、ジャンクション保護膜、リ
フトオフ用マスク材、アルファ線遮蔽膜、高集
積度電子回路の層間絶縁膜、イオン注入マスク、
電子回路の保護膜などの電子材料として特に有用
であるが、その用途がこれらに限定されるもので
はない。

以下本発明を実施例によつて説明する。

実施例1

2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸
と4,4'-ジアミノジフェニルエーテルから得ら
れたポリアミツク酸($\eta_{sp}/C=1.57dl/g$ 、
 $C=1g/100ml$ ジメチルアセトアミド中温度30
℃)のジメチルアセトアミド溶液(ポリアミツク酸
濃度12重量%)に、ポリアミツク酸100重量
部に対して5重量部の2,6-ジ(4'-アジドペ
ンザル)-4-メチルシクロヘキサノンを添加し
溶解させて本発明の樹脂組成物を製造した。

この液体を、アルミニウム基板の表面に2000

るポリイミド被膜の基板に対する接着性を評価す
るため、粘着テープによる剥離テストを行なつた。
即ち、実施例1におけると同様の条件で形成した
ポリイミド被膜に、カッターで縦横に切り込みを
入れて縦横各5個、合計25個の2mm四方の片を
形成し、これに粘着テープを空気を入れこまない
ように圧着した後剥離することにより、25個の
片中の粘着テープにより剥離された片の個数を調
べた。剥離されずに残つた片の数の全片数に対す
る割合により接着性を評価したところ、剥離され
た片の数は0で、接着性は1と評価された。

比較例1

ピロメリット酸無水物と4,4'-ジアミノジフ
ェニルエーテルから得られたポリアミツク酸
($\eta_{sp}/C=1.44dl/g$ 、 $C=1g/100ml$ 、ジメチ
ルアセトアミド中、温度30℃)のジメチルアセ
トアミド溶液(ポリアミツク酸濃度12重量%)を
用いたほかは実施例1と同様にして樹脂組成物の
製造、塗布、露光、現像、熱処理を行なつた。

現像、熱処理後のパターンによつて解像度を測

べたところ、0.8 mmより小さいパターン部分は、解像することができなかつた。また硬化後の被膜にピンホールが観察された。さらにパターンのエッジも実施例1に比してシャープさが低いものであつた。

一方前記樹脂組成物の溶液を室温で保存したところ、数日間のうちに分子量の低下が観察された。

また比較例1において得られる被膜について実施例1と同様の剝離テストを行ない、その接着性を評価したところ、剝離した片数は9で、接着性は0.64と評価された。

以上の結果より、本発明による樹脂組成物は、保存安定性が優れ、光または電離放射線に対する高い感応性を有し、優れた解像度が得られ、しかも基板との接着性にも優れた耐熱性ポリイミド被膜を形成することができることがわかる。

代理人 弁理士 大 井 正 彦

